

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-935

(P2000-935A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマート(参考)
B 3 2 B 27/30	1 0 2	B 3 2 B 27/30	1 0 2 4 C 0 2 2
C 0 8 J 3/24	C E X	C 0 8 J 3/24	C E X Z 4 F 0 0 6
5/18	C E X	5/18	C E X 4 F 0 7 0
7/04	C E S	7/04	C E S S 4 F 0 7 1
C 0 8 K 5/06		C 0 8 K 5/06	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-166865

(22)出願日 平成10年6月15日(1998.6.15)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 後藤 英範

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 今野 武士

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

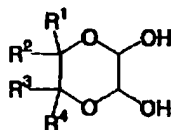
(54)【発明の名称】 防曇用シート

(57)【要約】

【課題】 防曇性が良好であり、且つ、防曇層の耐水性、耐傷性に優れ、防曇層表面の清拭も可能であり、手術用保護面等に好適な防曇用シートを提供する。

【解決手段】 透明支持体の一方の面または両面に、少なくとも一種のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含む水溶性ポリマーと架橋剤とを含有する防曇層が形成されている。架橋剤としては、グリオキサール及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される1種以上を水溶性ポリマーに対して、固形分で10重量%~200重量%添加することが好ましい。下記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は好ましくは水素原子又はメチル基を表す。一般式(1)

【化1】



1

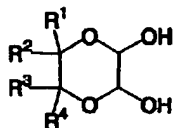
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の一方の面または両面に、少なくとも一種のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含む水溶性ポリマーと架橋剤とを含有する防曇層が形成されていることを特徴とする防曇用シート。

【請求項2】 前記架橋剤が、グリオキサール及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の防曇用シート。

一般式(1)

【化1】



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。

【請求項3】 前記架橋剤の添加量が、前記水溶性ポリマー100重量部に対して、固形分で10重量部～200重量部の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の防曇用シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は防曇用シートに関し、詳しくは防曇層の耐水性、耐傷性に優れた防曇用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に手術を行う場合、医者達は、手術時に顔面に保護するために手術用保護面を装着している。この手術用保護面には、常時使用タイプと使い捨てタイプがあるが、いずれの手術用保護面の場合も手術室内の明かりで反射することなく、光透過率が高いことが望まれており、また、手術用保護面にはこれを装着した者の息がかかる等の理由から水分による曇が生じると、視認性が低下して手術が困難となるため曇が生じないことが望まれている。また、手術用保護面の内側に形成された防曇層には、通常、水溶性ポリマーが用いられていることから、耐水性や強度に問題があり、例えば、水分を含んだ布や不織布が接触した場合に防曇層が剥離したり、長時間使用して水分含有率が高くなった時にはわずかな衝撃に対しても傷付き易くなる等、耐水性、耐傷性が不十分であり、防曇層表面に汚れが付着した場合にも、拭き取ると防曇層そのものが剥離してしまい、使用性の観点からもさらなる改良が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記した要望を満足しうる手術用保護面等に好適な防曇用シートであって、防曇性が良好であり、且つ、防曇層の耐水性、耐傷性に優れ、防曇層表面の清拭も可能な防曇

2

シートを提供することにある。

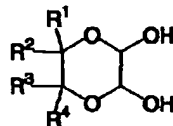
【0004】

【課題を解決するための手段】 上記した目的は、特定の水溶性ポリマーと架橋剤との組み合わせた防曇層を形成することにより達成された。即ち、本発明の防曇用シートは、透明支持体の一方の面または両面に、少なくとも一種のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含む水溶性ポリマーと架橋剤とを含有する防曇層が形成されていることを特徴とする。

10 【0005】 ここで、架橋剤は、グリオキサール及び下記一般式(1)で表される化合物からなる群より選択される1種以上であることが好ましく、その添加量としては、前記水溶性ポリマー100重量部に対して、固形分で10重量部～200重量部の範囲にあることが好ましい。

【0006】 一般式(1)

【化2】



【0007】 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の防曇用シートについて、さらに詳細に説明する。本発明に用いうる透明支持体としては、一般に絶縁性フィルムとして知られているものが挙げられ、フィルム材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリp-フェニレンスルフィド、ポリエーテルエステル、ポリ塩化ビニル、及びポリ(メタ)アクリル酸エステル等のアクリル樹脂等を挙げることができる。これらの中で、絶縁性が高く耐久性や寸法安定性にも優れたポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明支持体の厚さは、特に制限はないが、10～250 $\mu$ m(特に20～200 $\mu$ m)のものが取り扱い易く好ましい。

【0009】 支持体上に形成される防曇層には、少なくとも一種のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを含む水溶性ポリマーと架橋剤とを含有するが、本発明で用いられるアセトアセチル変性ポリビニルアルコール(以下、適宜ポリビニルアルコールを、PVAと称する)とは、水酸基の一部がアセトアセチル基( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}-$ )に置換されたPVAである。好ましい物性としては、アセトアセチル基の変性度0.5～20

3

モル%、重合度200~4000、ケン化度80~99、9程度である。重合度が大き過ぎると水に溶け難く、塗布液の調製が困難になり、小さ過ぎると形成された防曇層の耐水性が低下する。このようなアセトアセチル変性PVAは、例えば、日本合成化学工業社製、ゴーセファイマーZ200、Z200H、Z210、Z100等の市販品としても入手可能である。アセトアセチル変性PVAは、架橋されることで適度の耐水性を有する被膜を形成しうる優れた特性を有する。これらのアセトアセチル変性ポリビニルアルコールは単独で用いても、10 2種以上を併用してもよい。

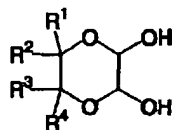
【0010】前記アセトアセチル変性PVAの添加量は、防曇層の全バインダー中における固形分量換算で、20重量%以上であることが好ましい。添加量が20重量%未満であると効果が不十分となり、好ましくない。

【0011】本発明に係る防曇層には、前記アセトアセチル変性PVAに加えて、所望の特性を付与するために、他の水溶性ポリマーを、本発明の効果を損なわない範囲において併用することができる。併用しうるポリマーは、親水性基を有するポリマーである。このようなポリマーとしては、ポリアミド、ゼラチン、未変性の、或いはアセトアセチル変性以外のポリビニルアルコール、20 ポリアクリル酸、ポリアミク酸、その他のイオン性導電性樹脂等が挙げられる。これらのポリマーの中で、特にイオン性導電性樹脂が好ましい。イオン性導電性樹脂には、側鎖にイオン性親水性基を有する樹脂が好ましく、このイオン性親水性基としては、特にカチオン性第四級アンモニウム塩基、あるいはスルホン基を有するものがコスト等の点で好ましい。

【0012】前記水溶性ポリマーに架橋剤を添加して、30 耐水性、耐傷性の良好な防曇層を形成させる。ここで用いられる架橋剤は公知の水溶性ポリマー用架橋剤であれば、特に制限はない。しかしながら、塗布液において水溶性ポリマーの架橋が急激に進行すると、防曇層塗布液の粘度が上昇し、製造適性が低下するばかりか、均一な層形成が困難になり、さらに、層形成後に十分な架橋が行われないため防曇層の耐水性等が低下する。これらの特性から、架橋剤としては、グリオキサール或いは下記式で表される2つの水酸基(ビシナルジオール)を有する化合物からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。40

【0013】一般式(1)

【化3】



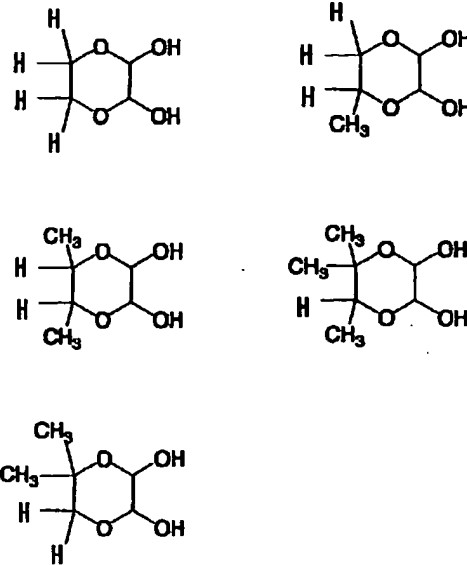
【0014】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~3のアルキル基 50

4

を表すが、水素原子、メチル基であることが好ましい。これらのうち、好ましい具体例を下記に示すが、これに制限されるものではない。

【0015】

【化4】



【0016】架橋剤の添加量は、前記水溶性ポリマー100重量部に対して、固形分で10重量部以上であることが好ましい。添加量が10重量部未満であると、防曇層の耐水性が不十分となる。一般に架橋剤と混合したアセトアセチル変性PVA溶液は、pHが高くなると塗布液の安定性が低下するが、本発明の架橋剤と組み合わせることにより、低pH領域で液安定性良好な防曇層塗布液となる。架橋剤の添加量が増えるに従って、防曇層塗布液のpHが低下して酸性側にシフトし、ゲル化しにくくなる。即ち、添加量が多いと塗布液の安定性が良好となり、さらに、乾燥後は酸が触媒となって架橋が進行し、好ましい耐水性、耐傷性を発現しやすくなる。これにより液安定性及び耐水性及び耐傷性の両立に至った。このように、最終的に得られる防曇層は、防曇性が良好で、且つ、耐水性、耐傷性に優れたものとなり、水分を含んだ布で表面を清拭しても防曇層が剥離したり、傷付くことはない。但し、コストを考慮すれば、添加量は200重量部以下であることが好ましい。

【0017】本発明の防曇シートに防曇層を形成するにあたっては、必須成分である水溶性ポリマーの溶液と架橋剤とを水及びその他の添加剤と混合して防曇層塗布液を調製し、透明支持体上に塗布、乾燥すればよい。しかしながら、添加剤の併用により水溶性ポリマーの相溶性が低下する場合には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の極性溶媒及び混合溶媒を併用することで相溶性の良好な防曇層塗布液を調製できる。

【0018】また、防曇層には、重量平均粒子径が5~

30 nmの透明な無機粒子を含有させることができる。この無機粒子を含有させる場合、防曇層の膜厚と、無機粒子の粒子径の大きさを調整して、無機粒子が防曇層の表面に部分的に露出している状態が望ましい。このような状態であると、防曇層の表面における引っ掻き傷等の発生を防止するのに好適である。無機粒子の粒子径が5 nmよりも小さいと、防曇層の表面における引っ掻き傷等の発生を防止する効果が少なく、30 nmを越えると、応力集中等でむしろ傷が発生しやすくなり好ましくない。無機粒子には、例えば、クレー、タルク、ケイソウ土、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。防曇層塗布液には、塗布性改良、その他の目的で、界面活性剤、滑り剤、マット剤等の公知の添加剤を併用することもできる。

【0019】防曇層の厚みは、0.02  $\mu\text{m}$ 以上0.1  $\mu\text{m}$ 未満、または1.1  $\mu\text{m}$ を超え、5  $\mu\text{m}$ 以下程度の厚さが望ましい。厚みが0.1~1.1  $\mu\text{m}$ の範囲では光の干渉等の影響から虹ムラ等が発生しやすくなるためである。また、防曇層が薄過ぎると所望の防曇性が得難く、厚過ぎると透明性、視認性が低下するため、いずれも好ましくない。

【0020】本発明に係る防曇層は、透明支持体上に直接形成してもよいが、下塗層を形成した上に形成することもできる。下塗層としては、ゼラチンあるいはラテックスなどの高分子バインダーを主成分とする層や後述する防曇層と同様の導電性金属酸化物と高分子バインダーを含有する層を挙げることができる。また、これらの下塗層は、必要に応じて前者及び後者の下塗層を重ねて下塗層として使用することもできる。

【0021】本発明の防曇用シートは、透明支持体の一方の面または両面に、前記したような防曇層が形成されていれば良いが、これを、例えば、手術用保護面として使用する場合には、人の顔面に位置する側には防曇層を形成し、他の面には防曇層やオーバーコート層を設けることが好ましい。

【0022】防曇層は手術用保護面の外側に形成して、表面に塵や埃が付着して視認性を低下させるのを防止するものであり、導電性金属酸化物と高分子バインダーを含有するものであることが好ましい。ここで、導電性金属酸化物としては、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(0.12~0.25  $\mu\text{m}$ )、アンチモンをドーブした酸化チタン(0.2  $\mu\text{m}$ )、酸化亜鉛(1.0  $\mu\text{m}$ )、アンチモンをドーブした酸化スズの針状結晶(長軸: 0.2~4.0  $\mu\text{m}$ 、短軸: 0.01~0.04  $\mu\text{m}$ )、硫酸バリウムをアンチモンをドーブした酸化スズでコートした粒子、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 / \text{SnO}_2$   $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (短軸0.4~0.7  $\mu\text{m}$ 、長軸10~20  $\mu\text{m}$ )等が挙げられる。

【0023】導電性金属酸化物としては、特にアンチモンをドーブした針状酸化スズ粒子(長軸: 0.2~4.0  $\mu\text{m}$ 、短軸: 0.01~0.04  $\mu\text{m}$ )が好ましい。

アンチモンをドーブした通常の酸化スズ粒子は添加する導電層を黒っぽくし色みを悪くするが、針状酸化スズの場合はこのような欠点はない。また、針状ではない球状粒子の場合は所定の導電性を得るためには、針状粒子に比べ添加量が多くなる上、アンチモンが球状粒子全体に分布しているためシートの黒化が著しいが、針状酸化スズはドーブされるアンチモンが針状結晶の表面にしか存在しないため所定の導電性を得るためのドーブアンチモンの量は、球状粒子に比較して小量であるからである。したがって、本発明において防曇層に添加する導電性粒子としてはアンチモンをドーブした針状酸化スズ粒子が特に好ましい。この他、アンチモンドーブした針状酸化スズ粒子を用いると、他の導電粒子を用いた場合に生ずる湿度依存性がない、すなわち湿度の影響を受けず低湿度から高湿度まで安定して導電性を保持することができ、さらに透明性に優れた導電層が得られる。

【0024】アンチモンをドーブした針状酸化スズ粒子は、長軸が0.2~4.0  $\mu\text{m}$ 、短軸が0.01~0.04  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくはさらにアスペクト比が5以上である。これらの範囲のものは、特に透明性及び均一な導電性を形成可能な点で好ましい。防曇層の厚みは、特に制限はないが、0.03~1.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは0.05~0.2  $\mu\text{m}$ である。【0025】また、前記の高分子バインダーとしては塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ブタジエン、アクリル酸、アクリル酸アルキルエステル(炭素数2~4のアルキル基)、PMM A、ヒドロキシアルキルアクリレート、無水マレイン酸或いはアクリロニトリル等の各単独重合体及びこれらのモノマーから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、ポリエステル、ゼラチン、ポリアミド等が用いられ、この中でもゼラチン、ポリエステル、アクリル樹脂が好ましい。

【0026】防曇層における導電性物質の添加量は、該層の全固形分に対し50~90重量%、好ましくは70~90重量%、特に好ましくは75~85重量%である。50重量%以下であると、導電性不足による走行不良やゴミ付着の原因となりやすく、また90重量%より多いと着色やヘイズなど外観上の欠点が生じやすい。

【0027】オーバーコート層は、防曇層の屈折率との差が0.06以下の屈折率を有する樹脂からなる層であることが望ましく、屈折率の差が小さい樹脂ほど好ましい。オーバーコート層に防曇層の屈折率との差が0.06を超える屈折率を有する樹脂を使用すると、防曇用シートの透明性が低下し好ましくない。したがって、オーバーコート層に使用される樹脂は、防曇層に使用されるポリマーとの相対的な関係によって選定されるべきである。

【0028】このようなオーバーコート層に使用される

樹脂としては、透明性の観点からは、例えば、アクリル系樹脂が好ましく、中でも特にメチルメタクリレートとアクリル酸エステルとの共重合体が透明性の他に製造適性（汎用の溶剤、MEK、トルエン等に容易に溶ける）の点から好ましい。また、防曇層に用いられる樹脂との関連では、例えば、架橋可能なPVA樹脂や変性PVA樹脂等が好ましい。

【0029】また、オーバーコート層には、主たる膜形成樹脂に、さらにフッ素の界面活性剤および／またはフッ素系の透明なポリマーを添加すると、オーバーコート層表面におけるゴミの付着を防止でき、さらに表面の擦りキズ等の発生を防止することができる。ここで、フッ素系の界面活性剤としては、例えば、メガファックF-178K（大日本インキ化学工業社製、パーフロオリアルキル基含有オリゴマー）等を挙げられ、フッ素系の透明なポリマーとしては、例えば、アロンGF-300（東亜合成化学社製、クシ型グラフトポリマー）等が挙げられる。これらのフッ素の界面活性剤および／またはフッ素系の透明なポリマーの添加量は、オーバーコート層の透明性を損なわない範囲で使用される。

【0030】さらにオーバーコート層には、このオーバーコート層を構成するポリマーの屈折率との差が0.06以下の屈折率を有するポリマー粒子を含有させることができる。特にポリマー粒子には、架橋されたポリマー粒子が好ましい。このようなポリマー粒子をオーバーコート層中に含有させると、オーバーコート層面の反射防止効果が発揮され、光透過率が向上し、防曇用シートの透明性が高くなる。これらのポリマー粒子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、スチレン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等が用いられるが、有機高分子化合物、好ましくは熱可塑性樹脂、その中でも特にポリオレフィンフィラーが好ましく用いられる。ポリオレフィン粒子は層のスベリ性を改善するだけでなく、フィラーを含む塗工液を乾燥する際の加熱温度（100～120℃）において、軟化するため球状粒子がやや平たく変形\*

#### 下塗層塗布液

ゼラチン（新田社製761ゼラチン）

2重量部

アンチモンドープ針状酸化スズ

（FS-10D；石原産業社製）

600重量部

アルキルベンゼンエーテルポリオキシエチレン

（EMALEX W160；日本エマルジョン社製）

1重量部

水

397重量部

【0036】（実施例2）防曇層塗布液の調製において、アセトアセチル変成PVAとして、ゴーセファイマーZ200に代えて、ゴーセファイマーZ200H（酸度99%以上、粘度13.0～16.0cP、日本合成化学工業製）を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例3）防曇層塗布液の調製において、アセトアセ

\*し、スベリ性、走行性がさらに良好となる。ポリマー粒子は、オーバーコート層の全固形分に対し1～10重量%、好ましくは1～5重量%、特に好ましくは1～3重量%添加される。1重量%未満であると、スベリ性が低下しやすく、また10重量%より多いとヘイズが発生しやすい。

【0031】なお、本発明において、便宜上、防曇用シートと表現しているが、これは本発明のシートの厚みや形態等を特に制限するものではなく、厚みによっては防曇用フィルムと称されるものや、可撓性を有しない板状、あるいはレンズ状に成形された防曇用シートも実質的に本発明に包含される。

#### 【0032】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 【0033】（実施例1）

##### 防曇層塗布液の調製

バインダーとして、8重量%アセトアセチル変成PVA（ゴーセファイマーZ200、酸度99%以上、4%、20℃粘度（以下、粘度と称する）13.3～14.3cP、日本合成化学工業製）100gに水32.7g、架橋剤として40%グリオキザール水溶液20g、スルホコハク酸2-エチルヘキシル系界面活性剤（ラビゾールB90、日本油脂（株）製）2%水溶液17g、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウム2%水溶液8gを順次混合しながら添加し、バインダー含有量4.5%の塗布液を調製した。

##### 【0034】防曇用シートの調製

コロナ放電処理した100μmPETベースに下記の組成よりなる下塗層塗布液を乾燥後の塗設量が0.15μmになるように塗布し、乾燥後その上に前記防曇層塗布液を、乾燥後の塗設量が1.5μmになるように塗布し、50℃のオーブンで乾燥させ、防曇用シートを得た。

#### 【0035】

※チル変成PVAとして、ゴーセファイマーZ200に代えて、ゴーセファイマーZ100（酸度98.5%以上、粘度4.6～6.0cP、日本合成化学工業製）を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

##### 【0037】（実施例4）防曇層塗布液の調製において、アセトアセチル変成PVAとして、ゴーセファイマ

ーZ200に代えて、ゴセファイマーZ210（酸化度95～97%、粘度12.5～15.5cp、日本合成化学工業製）を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例5）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールの使用量を20gから40gに、水の使用量を32.7gから12.7gに代えた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例6）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールに代えて、前記一般式で表した構造において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がいずれも水素原子である化合物を架橋剤として用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

【0038】（実施例7）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールに代えて、前記一般式で表した構造において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれH、H、H、 $CH_3$ である架橋剤を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例8）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールに代えて、前記一般式で表した構造において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれ $CH_3$ 、H、H、 $CH_3$ である架橋剤を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

【0039】（実施例9）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールに代えて、前記一般式で表した構造において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれ $CH_3$ 、 $CH_3$ 、H、Hである架橋剤を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例10）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールに代えて、前記一般式で表した構造において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  がそれぞれ $CH_3$ 、 $CH_3$ 、H、 $CH_3$ である架橋剤を用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

【0040】（実施例11）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールの使用量を20gから2.5gとした以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（実施例12）防曇層塗布液の調製において、架橋剤グリオキザールの使用量を20gから1.8gとした以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

【0041】（比較例1）防曇層塗布液の調製におい

て、架橋剤グリオキザールを用いない以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

（比較例2）防曇層塗布液の調製において、アセトアセチル変成PVA（ゴセファイマーZ200）に代えて、カルボキシ変成PVA（KL-318、クラレ（株）製）を用い、架橋剤グリオキザール20gに代えて、エポキシポリアミド系架橋剤（ウェットマスター500、東邦化学（株）製）6.90gを用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

10 【0042】（比較例3）防曇層塗布液の調製において、アセトアセチル変成PVA（ゴセファイマーZ200）に代えて、シラノール変成PVA（R2130、クラレ（株）製）を用い、架橋剤グリオキザール20gに代えて、20%コロイダルシリカ分散液（スノーテックス、日産化学（株）製）14.0gを用いた以外は実施例1と同様に行い、防曇用シートを得た。

【0043】前記各実施例、比較例で得られた防曇用シートの性能を下記に示す評価方法に従って、評価した。結果を下記表1に示す。

20 （評価方法）

防曇性：10℃の部屋にて、息を吹きつけ、その吹きつけられた面の曇り具合を目視で、下記の基準にしたがって評価する。

耐水性：表面に水を一滴垂らし、1分間放置後、ティッシュペーパーでふき取り、防曇層表面の変化を目視で観察した。

対傷性：乾燥したガーゼで1kgの荷重をかけながら擦り、防曇層表面の傷の発生を目視で評価した。

30 【0044】クリーニング性：エタノールを含浸させたガーゼで一分間湿布した後、そのガーゼで10回表面を擦り、乾燥後目視で防曇層表面の傷の発生を目視で評価した。

液安定性：防曇層塗布液を調製した後、沈殿発生の有無、分離、粘度の変化等により塗布液の安定性を評価した。

これらの各項目について、A：きわめて良好、B：良好、C：普通、D：やや劣る、E：劣る、の五段階で評価をおこなった。実用レベルは評価C以上である。

【0045】

40 【表1】

	防曇性	耐傷性	耐水性	クリーニング性	液安定性
実施例1	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	B
実施例3	A	A	B	A	A
実施例4	A	B	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A
実施例6	A	B	A	A	A
実施例7	A	B	A	A	A
実施例8	A	B	A	A	A
実施例9	A	B	A	B	A
実施例10	A	B	B	B	A
実施例11	A	B	B	B	B
実施例12	A	C	C	C	C
比較例1	A	C	E	C	A
比較例2	A	D	D	B	A
比較例3	A	A	E	B	C

表1の結果より明らかなように、本発明の防曇用シートは全て、防曇性、耐傷性、耐水性ともに実用レベルに達していた。さらに、アルコールによるクリーニングにも耐え、塗布液の安定性も良好であった。また、実施例1～8と実施例9、10との対比において、架橋剤の添加量が水溶性ポリマーに対して、固形分で10重量%～200重量%の範囲にあるものが、特に優れていることがわかった。一方、架橋剤を用いない比較例1及び、アセ\*

\*トアセチル変性以外のPVA系水溶性ポリマーとそれに適する架橋剤とを用いた比較例2、3はいずれも耐水性に劣り、実用レベルに達していないことがわかった。

【0046】

【発明の効果】本発明の防曇用シートは、防曇性が良好であり、且つ、防曇層の耐水性、耐傷性に優れ、防曇層表面の清拭も可能であり、手術用保護面等に好適であるという利点を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト' (参考

)

C 08 L 29/04

C 08 L 29/04

A 4 H 0 2 0

C 09 K 3/18

C 09 K 3/18

4 J 0 0 2

// C 07 D 319/12

C 07 D 319/12

Fターム(参考) 4C022 JA04

4F006 AA35 AA55 AB02 AB20 AB24  
AB38 AB54 BA10 CA09 DA04  
EA01

4F070 AA26 AB03 AB13 AC35 AC66  
AE08 GA10 GB05 GC02

4F071 AA29 AA46 AC07 AC19 AE02  
AF09 AF14 AF56 AH19 BA02  
BB02 BC01

4F100 AA21H AB22H AH07B AH07H  
AJ09 AK01B AK42 AK69B  
AK69K AL07B AR00A BA02  
CA02B CA02H CA21 GB66  
JA01A JB07 JB09B JK12  
JL07

4H020 AA05 AB02

4J002 AD012 BE011 BE022 BG012  
CL002 EE016 EL106 FD010  
FD146 FD201 FD202 GF00